

Cs 交換菱沸石の高温単結晶 X 線構造解析： 脱水挙動の結晶学的研究

河田尚美(山口大・院創成, 広島大・N-BARD)、藤原恵子(山口大・院創成)、
大川真紀雄(広島大・院先進理工)、中塚晃彦*(山口大・院創成)

High-temperature single-crystal X-ray diffraction study of Cs-exchanged chabazite: a crystallographic study on dehydration behavior

N. Kawata (Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov., Hiroshima Univ. N-BARD),
K. Fujiwara (Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov.), M. Ohkawa (Hiroshima Univ. Sci. Eng.),
A. Nakatsuka* (Yamaguchi Univ. Sci. Tech. Innov.)

1. はじめに

天然ゼオライトである菱沸石は優れたイオン交換剤として知られており、福島第一原発事故で生じた汚染水に含まれる放射性元素除去剤のひとつとして重用されている。ゼオライトのイオン交換能力の大きさはフレームワーク・水分子・交換性陽イオンの間の相互作用が大きく関与していると考えられる。そのため細孔内の水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置を明らかにすることが重要である。特に水分子とその近傍原子との相互作用の大きさを知るには、水分子の脱水挙動を調べるのが有効である。過去に我々は単結晶 X 線構造解析から菱沸石には室温で 5 つの水分子席と 4 つの交換性陽イオン席が存在することを報告し、その脱水過程における水分子席の占有率変化とそれに伴う交換性陽イオンの移動の詳細を報告した。本研究では菱沸石の放射性元素除去剤としての優れた特性の発現メカニズムを調べるべく、交換性陽イオン(Ca^{2+} , Na^{+} 等)を Cs 交換した試料の脱水挙動を調査するために高温単結晶 X 線構造解析を行った。

2. 実験と解析

本研究ではオレゴン(USA)産の天然菱沸石単結晶 ($\text{Ca}_{1.67}\text{Na}_{0.13}\text{K}_{0.09}\text{Mg}_{0.02}\text{Sr}_{0.02}$) ($\text{Si}_{8.25}\text{Al}_{3.75}\text{O}_{24} \cdot 12.53\text{H}_2\text{O}$) を用いた。交換性陽イオン(Ca^{2+} , Na^{+} など)を Cs^{+} で交換するために、1 M の CsCl 水溶液中 80 °C で 64 日間振とう処理

を行った。振とう処理後の化学組成は原子吸光分析・EPMA により、含水量は TG-DTA により得た。単結晶 X 線構造解析では CCD 型 X 線回折計 (Bruker smart APEXII) により回折強度測定を行った。測定には窒素ガス吹付型高温装置を用い、室温 (23 °C)・50 °C・100 °C・150 °C・200 °C の各温度で回折強度測定を行った。構造精密化には SHELXL を用いた。

3. 結果と考察

振とう処理後の菱沸石の化学分析から、Cs 交換率は 91%と求まり、交換性陽イオンの大部分が Cs^{+} に交換されたことが分かった。単結晶 X 線構造解析では、差フーリエ合成で得た差電子密度ピークに水分子あるいは交換性陽イオンを割り当て、席占有率から求めた化学組成が化学分析値と一致するまで、これら差電子密度ピークへの原子 assignment を変えながら、最小二乗法による構造精密化を繰り返して行った。その結果 Cs^{+} の占有席としてイオン交換前には存在しなかった新たな交換性陽イオン席を見出した。この Cs 席は今回測定したすべての温度で見出された。昇温過程の席占有率の変化に着目すると、Cs 交換前の試料で見られたダイナミックな交換性陽イオン移動とは対照的に、Cs 席の席占有率は各温度でほとんど変化せず、 Cs^{+} が Ca^{2+} などに比べて特定の席を強く嗜好することがわかった。

Keywords: zeolite, chabazite, high-temperature single-crystal X-ray diffraction, dehydration, ion exchange

*Corresponding author: tuka@yamaguchi-u.ac.jp